

10/535 088  
JC13 Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

Express Mail Label #EV626827325US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: LUC FORGET, ET AL.

FOR: MULTI-LAYER PRODUCTS, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF  
SAME

CLAIM FOR PRIORITY

The Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of 2 December 2002 of Europe Patent Application No. 02292967.3 under the provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the Protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 

Daniel F. Drexler  
Registration No. 47,535  
CANTOR COLBURN LLP  
55 Griffin Road South  
Bloomfield, Connecticut 06002  
Telephone: 860-286-2929  
Facsimile: 860-286-0115  
Customer No. 23413

Date: 5-13-05



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005  
P. 03/50676

Office européen  
des brevets

REC'D 09 DEC 2003

WIPO

PCT

10/535088

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02292967.3

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02292967.3  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 02.12.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Tarkett Sommer S.A.  
2, rue de l'Egalité  
92748 Nanterre Cedex  
FRANCE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Produits multicouches, procédé pour leur fabrication et utilisation desdits  
produits multicouches

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

B32B27/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

**Produits multicouches, procédé pour leur fabrication et utilisation desdits  
produits multicouches**

L'invention a pour objet des produits composites multicouches, utilisés  
5 notamment pour la confection de revêtements de sols ou de revêtements muraux,  
ainsi que pour l'habillage intérieur de véhicules servant au transport de personnes,  
tels que des voitures automobiles, des voitures de chemin de fer, des cabines de  
navires et des cockpits d'avions.

L'invention concerne plus spécialement des produits multicouches  
10 comprenant un substrat polymérique et une couche d'usure contenant du  
copolymère de type ionomère, ainsi qu'un procédé pour la fabrication de tels  
produits multicouches.

Pour la fabrication des revêtements de sols et muraux, ainsi que des  
habillages d'habitacles de véhicules, on utilise habituellement des produits  
15 multicouches en feuilles, comprenant une couche de support ou substrat et une  
couche superficielle d'usure. La couche de support présente généralement une  
face décorative sur laquelle est appliquée la couche d'usure. Celle-ci sert à  
protéger la face décorative du substrat. Elle est habituellement transparente et doit  
présenter une résistance adéquate aux agressions mécaniques (chocs, abrasion)  
20 et aux agressions chimiques dans les conditions normales d'utilisation. Ces  
fonctions des produits multicouches conditionnent le choix des matières utilisées  
pour les fabriquer. Ce choix est en outre conditionné par des considérations  
sanitaires, environnementales et de mise en œuvre. En particulier, les produits  
multicouches doivent s'accommoder d'une mise en œuvre par laminage ou  
25 thermoformage, ce qui implique l'usage de polymères thermoplastiques.  
L'adhérence des couches superposées doit être suffisante pour assurer la cohésion  
du produit multicouche dans les applications auxquelles on le destine. Il est en  
outre souhaitable de sélectionner des matières qui permettent un recyclage des  
produits multicouches usagés. Il convient par ailleurs d'éviter ou de limiter  
30 l'exsudation de matières volatiles (tels que des plastifiants) pendant l'usage de ces

produits multicouches.

Le polychlorure de vinyle (PVC) a longtemps été utilisé pour la fabrication de produits multicouches en feuilles destinés à la confection de tapis, revêtements muraux ou habillages d'habitacles de véhicules. Toutefois, des considérations liées à la protection de l'environnement militent pour le remplacement du polychlorure de vinyle par des polymères ou des copolymères exempts de chlore. Le choix s'est tout naturellement porté sur les polymères et copolymères oléfiniques, spécialement les polymères et les copolymères de l'éthylène et du propylène, étant donné leur prix de revient relativement bas et leurs bonnes propriétés chimiques et thermiques.

Les polymères oléfiniques présentent toutefois divers inconvénients. En particulier, pour réaliser une adhérence suffisante de la couche d'usure au substrat, il est généralement nécessaire d'utiliser des polymères fortement cristallins, ce qui réduit grandement la transparence de la couche d'usure superficielle. D'autre part, une cohésion suffisante du produit multicouche est incompatible avec la présence de charges minérales dans la couche de support ou substrat. L'impossibilité de charger la couche de support avec des matières minérales constitue un inconvénient majeur pour ce qui concerne les propriétés de résistance mécanique du produit multicouche et elle a par ailleurs un impact négatif sur son prix de revient.

Dans le document EP-B-0 930 156, on tente de remédier à cet inconvénient en incorporant dans le substrat une charge minérale sélectionnée parmi le sulfate de calcium, le carbonate de magnésium, la silice pyrogénée, l'hydrate d'aluminium, le kaolin et le sulfate de baryum et en utilisant pour la couche d'usure un copolymère du type ionomère.

Bien qu'ils combinent l'ensemble des propriétés recherchées pour les produits multicouches (notamment une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques et une couche superficielle transparente), ces produits connus ne sont pas conçus pour être fabriqués par la technique d'extrusion-soufflage. Avec ces produits connus, il est en effet impossible, au cours de l'opération de soufflage,

d'obtenir une bulle stable dès que l'épaisseur des couches superposées excède 40 à 50  $\mu\text{m}$ , ce qui est largement insuffisant, notamment pour ce qui concerne la couche d'usure contenant l'ionomère.

5 L'invention vise à adapter le produit connu décrit dans le document EP-B-0 930 156 à une fabrication par la technique de l'extrusion soufflage, tout en conservant ses bonnes propriétés physiques et chimiques, notamment sa cohésion interne, l'adhérence des couches le constituant, ses propriétés thermiques, sa résistance mécanique à l'usure et aux chocs, sa résistance aux agressions chimiques et la transparence de sa couche superficielle d'usure.

10 En conséquence, l'invention concerne des produits multicouches comprenant, sur un substrat polymérique, une couche d'usure en polymère du type ionomère, lesdits produits se caractérisant par la présence, entre le substrat et la couche d'usure, d'une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène.

15 Le substrat des produits multicouches a pour fonction de servir de support mécanique. Il peut comporter une impression décoratives sur une de ses faces. Il comprend pour l'essentiel un composé polymérique, généralement oléfinique. Le composé polymérique peut être un homopolymère ou un copolymère oléfinique.

20 Par la suite, par raison de simplification, l'expression « polymère » désignera indifféremment un homopolymère ou un copolymère.

25 Le polymère oléfinique entrant dans la constitution du substrat des produits selon l'invention peut être sélectionné parmi les polymères de l'éthylène, du propylène et du butylène. Il peut être un homopolymère ou un copolymère, par exemple un copolymère de l'éthylène et du propylène ou un copolymère de l'éthylène et du butylène. Les polyéthylènes standard et/ou les polyéthylènes métallocène sont préférés. Les polyéthylènes à haute densité (HDPE), les polyéthylènes à basse densité (LDPE), les polyéthylènes linéaires à basse densité (LLDPE) et les polyéthylènes linéaires à très basse densité (VLDPE) sont  
30 spécialement recommandés.

Dans les produits multicouches selon l'invention, le polymère oléfinique du substrat est sensiblement exempt de liaisons ioniques.

Par l'expression « sensiblement exempt de liaison ionique », on entend que le nombre de groupements d'acides carboxyliques dans le polymère n'excède pas 25% et est par exemple compris entre 0 et 15%.

Le polymère du substrat des produits selon l'invention peut comprendre des charges minérales destinées à lui conférer des propriétés mécaniques particulières. Des charges minérales utilisables dans le substrat comprennent le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, le sulfate de calcium, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice pyrogénée, l'hydrate d'aluminium et le graphite expansé.

La couche d'usure a pour fonction de protéger le substrat contre les agressions mécaniques et chimiques dans les applications auxquelles les produits multicouches selon l'invention sont destinés. Elle comprend un polymère du type ionomère.

Les polymères du type ionomère de la couche d'usure sont bien connus en technique. Il s'agit de copolymères à liaisons ioniques, comprenant une chaîne hydrocarbonée contenant des groupes latéraux d'acide carboxylique neutralisés partiellement ou totalement par des cations. La chaîne hydrocarbonée est une chaîne oléfinique, par exemple éthylénique. Les groupes d'acide carboxylique comprennent par exemple des acides carboxyliques éthyléniquement non saturés en  $\alpha$  et  $\beta$  et les cations peuvent par exemple comprendre des cations métalliques ou des cations d'amine. Davantage d'informations concernant les copolymères du type ionomère sont notamment accessibles dans les documents FR-A-1 430 478, US-A-3 264 272 et US-A-3 322 734 ainsi que dans l'article « The structure and properties of ionomers » - W.J. Machnight et T.R. Earnest Jr., publié dans l'ouvrage *Macromolecules Reviews*, Vol. 16, pages 41-122 (1981).

L'épaisseur optimum de la couche d'usure dépend de divers paramètres, tels que la matière utilisée pour ladite couche d'usure et les applications auxquelles on destine les produits multicouches selon l'invention. En pratique, on obtient

généralement de bons résultats avec des couches d'usure d'au moins 30  $\mu\text{m}$  (de préférence 60  $\mu\text{m}$ ) d'épaisseur, les épaisseurs comprises entre 40 et 300  $\mu\text{m}$  étant spécialement avantageuses.

En variante, la couche d'usure peut être revêtue d'une couche  
5 superficielle de polyuréthane, pour renforcer la résistance à l'usure par abrasion.

Selon l'invention, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène est interposée entre le substrat et la couche d'usure. Avantageusement, cette couche intermédiaire est transparente.

Le polymère oléfinique de la couche intermédiaire peut être  
10 indifféremment un homopolymère ou un copolymère. Les homopolymères conviennent bien. Les homopolymères de l'éthylène sont préférés et, parmi ceux-ci, les polyéthylènes à basse densité (LDPE) sont spécialement recommandés.

Dans les produits multicouches selon l'invention, la couche intermédiaire peut comprendre un polymère oléfinique unique ou un mélange de polymères  
15 oléfiniques différents, conformes à la définition précédente. Par la suite, sauf indication contraire, l'expression polymère oléfinique de la couche intermédiaire désignera indifféremment un polymère oléfinique unique ou un mélange d'au moins deux polymères oléfiniques différents, le ou chaque polymère pouvant indifféremment être un homopolymère ou un copolymère.

Dans les produits multicouches selon l'invention, le polymère oléfinique  
20 de la couche intermédiaire a également pour fonction de permettre la fabrication des produits multicouches par la technique d'extrusion soufflage ou d'en améliorer les performances. Il permet plus particulièrement, dans la mise en œuvre de cette technique d'extrusion soufflage, de stabiliser des bulles de grande dimension et  
25 d'épaisseur suffisante.

Par métallocène, on entend les polyoléfiniques respectivement les polyéthylènes fabriqués à l'aide de catalyseurs métallocène qui sont bien connus en technique.

Dans les produits selon l'invention, le métallocène est avantageusement



sélectionné parmi les polyoléfinés et plus particulièrement parmi les polyéthylènes ayant une densité inférieure à 0.900.

Les produits multicouches selon l'invention peuvent comprendre un métallocène unique ou un mélange de métallocènes différents, conformes à la  
5 définition précédente. Par la suite, sauf indication contraire, l'expression métallocène désignera indifféremment un métallocène unique ou un mélange d'au moins deux métallocènes différents.

Dans les produits multicouches selon l'invention, le métallocène a pour fonction de réaliser une adhérence efficace et suffisante de la couche intermédiaire  
10 à la couche d'usure et au substrat. A cet effet, il est présent dans la couche intermédiaire en une quantité qui est de préférence supérieure à 1 partie (de manière plus préférée 5 parties) en poids pour 100 parties en poids du polymère oléfinique. On utilise avantageusement au moins 5 parties (de préférence au moins 15 parties) en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère  
15 oléfinique.

Il convient toutefois d'éviter une quantité exagérée de métallocène, sous peine de nuire à la stabilité de la bulle lorsque les produits selon l'invention sont fabriqués par la technique d'extrusion soufflage. De manière générale, on recommande que la quantité de métallocène dans le polymère oléfinique de la  
20 couche intermédiaire n'excède pas 40 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère et soit de préférence inférieure à 30 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère oléfinique. Des quantités de métallocène de 5 à 20. (de préférence de 8 à 15) parties en poids pour 100 parties en poids de polymère oléfinique conviennent généralement.

25 Dans les produits selon l'invention, le métallocène peut être introduit dans le polymère oléfinique de la couche intermédiaire sous la forme d'une charge.

Dans une forme de réalisation particulière des produits multicouches selon l'invention, une couche additionnelle de polyéthylène à basse densité (LDPE) est interposée entre le substrat et la couche intermédiaire précitée. Cette couche  
30 additionnelle peut également contenir des acides gras et/ou de la silice. Ces additifs

améliorent d'une part l'adhérence de la couche intermédiaire au substrat et d'autre part facilitent l'extrusion par soufflage.

Les polymères entrant dans la constitution des produits multicouches selon l'invention peuvent éventuellement contenir des additifs communément  
5 présents dans les produits multicouches pour leur conférer des propriétés particulières ou faciliter leur mise en œuvre, par exemple des lubrifiants, des plastifiants, des pigments ou des agents de moussage.

Les produits multicouches selon l'invention combinent un ensemble de propriétés intéressantes, considérées auparavant comme étant incompatibles, en  
10 particulier une haute résistance à l'usure par abrasion et aux autres agressions mécaniques, une haute résistance aux agressions chimiques et une grande cohésion.

Les produits multicouches selon l'invention sont spécialement adaptés à une fabrication par la technique de l'extrusion soufflage.

15 L'invention concerne dès lors également un procédé de fabrication d'un produit multicouche conforme à l'invention, selon lequel on extrude une paraison comprenant une couche interne d'un polymère oléfinique contenant un métallocène et une couche externe comprenant un polymère du type ionomère, on soumet la paraison à un soufflage et on écrase la bulle recueillie du soufflage.

20 Ce procédé permet de fabriquer un film multicouche comprenant une couche d'usure comprenant un polymère du type ionomère et une couche en un polymère oléfinique contenant un métallocène.

Selon un premier mode de réalisation avantageux, on extrude sur la couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène, une  
25 couche externe en polyoléfine, de préférence une couche externe en polyéthylène à basse densité. Le film ainsi obtenu comprend une couche externe d'un produit qui sert à former la couche d'usure du produit multicouche, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique comprenant le cas échéant des additifs tels que des acides gras et/ou de la silice et une couche en un polymère oléfinique comprenant  
30 un métallocène.

Des informations plus détaillées concernant ces couches et leurs constituants respectifs peuvent dès lors être trouvées plus haut.

Les techniques d'extrusion et de soufflage mises en œuvre dans le procédé selon l'invention sont bien connues dans les procédés de mise en œuvre des matières plastiques. Toute technique adéquate connue peut être utilisée pour 5 écraser la bulle recueillie du soufflage. On utilise avantageusement une technique de laminage entre des cylindres métalliques. Après écrasement de la bulle, le film obtenu est séparé et puis fixé (par exemple par doublage ou bien par laminage) sur un support pour former le produit multicouche décrit plus haut.

10 Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, on règle le soufflage de la paraison pour que la circonférence de la bulle mesure au moins 8 m et que son épaisseur soit de 150 à 250  $\mu\text{m}$ .

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des produits multicouches de grandes dimensions, dont la largeur peut atteindre plusieurs mètres et 15 l'épaisseur plusieurs dizaines de microns. Plus spécialement, le procédé selon l'invention permet la fabrication de produits multicouches en bandes dont la largeur excède 4 m (et peut même atteindre 8 m et davantage) et dont l'épaisseur excède 60  $\mu\text{m}$  et peut même atteindre 200  $\mu\text{m}$  et davantage.

Les produits selon l'invention trouvent des applications multiples. Ils 20 trouvent des applications dans l'industrie du bâtiment, pour la confection de tapis, de moquettes et de revêtements muraux. On les utilise également dans l'industrie automobile, l'aviation, la marine et le chemin de fer, pour la fabrication de moquettes ainsi que pour le recouvrement des parois des habitacles, cockpits et cabines des véhicules.

25 L'invention a dès lors également pour objet l'utilisation de produits conformes à l'invention pour la confection de revêtements de sols ou muraux ainsi que pour le recouvrement de parois d'habitacles de véhicules, spécialement de véhicules destinés au transport de personnes.

30 La description qui suit de la figure unique du dessin annexé illustre une forme de réalisation particulière des produits selon l'invention.

Le produit schématisé à la figure comprend, conformément à l'invention, un substrat 1, une couche d'usure 2 et une couche intermédiaire 3.

Le substrat 1 qui constitue le support imprimé, chargé, avec ou sans paillettes, est constitué d'une couche de polyéthylène à basse densité, contenant  
5 une charge minérale, par exemple du sulfate de calcium, du graphite expansé ou de carbonate de magnésium.

La couche d'usure 2 comprend un copolymère éthylénique du type ionomère.

La couche intermédiaire 3 est formée de polyéthylène à basse densité  
10 (LDPE) contenant un métallocène.

Une couche superficielle 4 en polyuréthane est appliquée sur la couche d'usure 1 et une couche additionnelle 5 en polyéthylène à basse densité (LDPE) contenant le cas échéant des additifs tels que des acides gras et/ou de la silice est interposée entre le substrat 1 et la couche intermédiaire 3.

**Revendications**

1. Produit multicouche comprenant, sur un substrat polymérique, une couche d'usure en polymère du type ionomère, caractérisé en ce qu'il comprend, entre le substrat et la couche d'usure, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène.  
5
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat polymérique et le polymère du type ionomère comprennent des polymères oléfiniques.
3. Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que les polymères oléfiniques du substrat et de la couche intermédiaire comprennent du polyéthylène basse densité.  
10
4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient plus de 5 parties en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère oléfinique.
5. Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient au moins 15 parties en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère oléfinique.  
15
6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une couche additionnelle en polyoléfine éthylène à basse densité est interposée entre le substrat et la couche intermédiaire.
- 20 7. Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche additionnelle comprend du polyéthylène à base densité et le cas échéant un ou plusieurs additifs choisi parmi le groupe constitué des acides gras et de la silice.

8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une couche superficielle en polyuréthane sur la couche d'usure.
- 5 9. Procédé de fabrication d'un produit multicouche conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel on extrude par soufflage une paraison comprenant une couche d'un polymère oléfinique contenant un métallocène et une couche externe en polymère du type ionomère pour former une bulle, on écrase la bulle recueillie de l'extrusion par soufflage pour obtenir un film doublé, on sépare le film doublé pour obtenir deux films multicouches séparés, et on fixe un des films sur un substrat.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on extrude sur la couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène, une couche externe en polyoléfine, de préférence une couche externe en polyéthylène à basse densité.
- 15 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on règle le soufflage de la paraison pour que la circonférence de la bulle mesure au moins 8 m et que son épaisseur soit de 150 à 250  $\mu\text{m}$ .
12. Utilisation de produits conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la confection de revêtements de sol ou muraux.

**Abrégé**

**Produits multicouches, procédé pour leur fabrication et utilisation desdits produits multicouches**

- 5 Produits multicouches comprenant un substrat polymérique, une couche d'usure en polymère du type ionomère et une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène; procédé de fabrication d'un tel produit et l'utilisation desdits produits multicouches pour la confection de revêtements de sol.

(Figure unique)

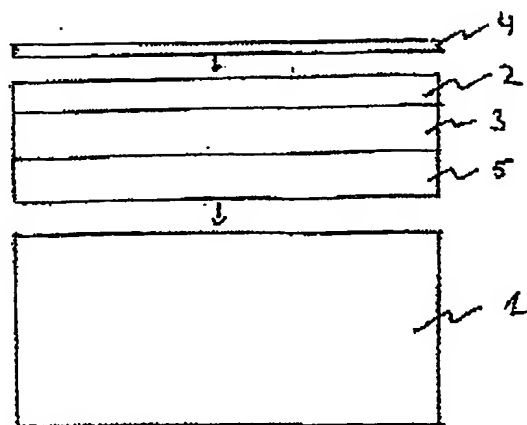


Fig. 1



PCT Application

**EP0350676**

